

**WC-Reiniger**10/118,368  
06/109/05

**Patent number:** DE19962876  
**Publication date:** 2001-07-05  
**Inventor:** KRAWIETZ DETLEF (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C11D1/83  
- **european:** C11D3/50B2; C11D17/00D  
**Application number:** DE19991062876 19991224  
**Priority number(s):** DE19991062876 19991224

**Also published as:**

WO0148140 (A3)

WO0148140 (A2)

**Report a data error here****Abstract of DE19962876**

The invention relates to toilet cleaners that contain conventional active substances and are processed to capsules. The inventive toilet cleaners are advantageous in that the capsules are easy to dose and, if required, can be dosed together with capsules that contain other active substances.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 62 876 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 1/83**

⑳ Aktenzeichen: 199 62 876.9  
㉔ Anmeldetag: 24. 12. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

DE 199 62 876 A 1

㉑ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:  
Krawietz, Detlef, 40595 Düsseldorf, DE

㉖ Entgegenhaltungen:

DE	197 21 708 A1
DE	75 41 552 A
DE	198 34 172
US	35 76 760
EP	05 09 147 A1
WO	97 34 993
JP	05-3 29 066 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ WC-Reiniger

㉘ Es werden WC-Reiniger beansprucht, die übliche Wirkstoffe enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form von Kapseln vorliegen. Diese Applikationsform hat den Vorteil, daß die Kapseln einfach zu dosieren sind und bei Bedarf auch gemeinsam mit Kapseln dosiert werden können, die andere Wirkstoffe enthalten.

DE 199 62 876 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen WC-Reiniger zur Reinigung und/oder Beduftung von WCs.

Zur Reinigung von Toiletten sind zum einen Mittel bekannt, die der automatischen Reinhaltung von Toiletten dienen und unter Einsatz von entsprechenden Vorrichtungen in der WC-Schüssel oder im Wasserkasten angebracht werden. Eine andere Gruppe von Mitteln werden insbesondere zum Reinigen des Bereichs des unten in der Toilette stehenden Wassers, häufig auch mit Hilfe von mechanischen Reinigungsgeräten, eingesetzt.

Die Mittel, die zur automatischen Reinhaltung von Toiletten eingesetzt werden, liegen als Formkörper oder Gel vor und werden bei jedem Spülvorgang von Wasser überströmt, wobei sie sich allmählich auflösen und während dieser Zeit ihre reinigungsaktiven Wirkstoffe freisetzen. Üblicherweise enthalten diese Mittel zusätzlich Parfüm zur Raumbeduftung oder desinfizierende Wirkstoffe zur Hygieneoptimierung. Diese Mittel werden in dafür geeigneten Behältnissen teilweise mit speziellen Nachfüllmöglichkeiten appliziert. Die einsetzbaren Nachfülleinheiten erweisen sich jedoch als nachteilig, da sie nur nach vollständigem Verbrauch des stückförmigen Körpers eingesetzt werden können. Eine wünschenswerte beliebige Nachfüllung, z. B. zur stärkeren Wirkstofffreisetzung oder insbesondere der intensiveren Duftentfaltung, ist nicht möglich.

Die Mittel zur mechanischen Reinigung der Toiletten werden üblicher Weise in flüssiger bis gelförmiger Form angeboten und kommen verpackt in Flaschen in den Handel. Diese Form der Verpackung weist beim Transport und bei der Lagerung Nachteile auf, da die Flaschen vor dem Transport zunächst in Kartons verpackt werden müssen. Auch der Platzbedarf von Flaschen ist relativ hoch im Vergleich zu anderen Gebinden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zu Grunde eine Applikationsform für WC-Reiniger zur Verfügung zu stellen, die es ermöglicht, in WC-Reinigern zur automatischen Reinhaltung von Toiletten bestimmte Wirkstoffe nach Bedarf nach zu dosieren, und auch die Anwendung von Reinigern für den Bereich des unten in der Toilette stehenden Wassers zu vereinfachen. Die Applikationsform sollte vorzugsweise auch Vorteile bei Lagerung und Transport der Mittel aufweisen.

Aus dem Stand der Technik, insbesondere aus der Pharmazie, ist es bekannt, die Wirkstoffe mit Hüllschichten zu versehen, d. h. zu verkapseln. Durch die Verkapselung werden empfindlich und auch flüchtige Wirkstoffe vor äußeren Einflüssen geschützt. Durch gezielte Auswahl der Hüllmaterialien lassen sich eine Vielzahl von Freisetzungsmechanismen für die Wirkstoffe einstellen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die oben beschriebenen Nachteile von WC-Reinigern sich dadurch verringern lassen, wenn die Mittel in Form von Kapseln eingesetzt werden. Die Kapseln haben den Vorteil, daß sie einfach zu dosieren sind und bei Bedarf auch gemeinsam mit Kapseln dosiert werden, können, die andere Wirkstoffe, z. B. Duftstoffe, enthalten. Ferner lassen sie sich in einfache Verpackungssysteme abfüllen, was weitere Vorteile bei Transport und Lagerung mit sich bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein WC-Reiniger enthaltend übliche Wirkstoffe dadurch gekennzeichnet, daß der Reiniger in Form von Kapseln vorliegt.

Die erfindungsgemäßen WC-Reiniger können zur automatischen Reinhaltung von Toiletten und mechanischen WC-Reinigung, zur Entfernung von Kalkablagerungen, zur Desinfektion, zur Beduftung usw. eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Reiniger liegen in Form von Kapseln vor. Kapseln selbst sind aus dem Stand der Technik bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Dabei sollten die Kapselmaterialein in Abhängigkeit vom Anwendungszweck und Freisetzungsmechanismus ausgewählt werden. Üblicherweise weisen die Kapseln eine Hüllschicht auf, die z. B. aus natürlichen oder synthetischen Polymeren bestehen kann. Beispiele für derartige Polymere sind Polysaccharide, wie Agarose oder Cellulose, Proteine, wie Gelatine, Gummi arabicum, Ethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetate, Polyamide, Polycyanacrylate, Polylactide, Polyglycolide, Polyanilin, Polypyrrol, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol, Polyvinylalkohole, Copolymere aus Polystyrol und Maleinsäureanhydrid, Epoxidharze, Polyethylenimine, Copolymere aus Styrol und Methylmethacrylat, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polycarbonate, Polyester, Silikone, Gemische aus Gelatine und Wasserglas, Gelatine und Polyphosphat, Celluloseacetat und Phthalat, Gelatine und Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, Celluloseacetatbutyrat sowie beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

Das Wandmaterial kann gegebenenfalls vernetzt sein. Übliche Vernetzer sind Glutaraldehyd, Harnstoff/Formaldehydharze, Tanninverbindungen, wie Tanninsäure, und deren Gemische.

Das Wandmaterial sollte eine solche Festigkeit und thermische Stabilität aufweisen, daß die Kapsel unter Lagerbedingungen nicht zerstört wird, aber eine spontane oder verzögerte Freisetzung der verkapselten Wirkstoff durch Einspülen von Wasser ermöglicht wird. Beim Einsatz zur automatischen Reinhaltung von Toiletten hat es sich als geeignet erwiesen, wenn die Kapselwandung semipermeabel ist, so daß Wasser eintreten und den bzw. die Wirkstoffe herauslösen kann. In einer weiteren Ausführungsform ist die Kapselwandung derart ausgestaltet, daß der bzw. die Wirkstoffe sowohl beim Einspülen von Wasser freigesetzt werden als auch leichtflüchtige Stoffe, wie Duftstoffe durch die Hüllschicht hindurchtreten können und die Toilette kontinuierlich beduften.

Wird der Reiniger zur herkömmlichen WC-Reinigung eingesetzt, so sollte sich die Kapsel beim Kontakt mit Wasser möglichst schnell auflösen und die Wirkstoffe freisetzen. Der Auflösung bzw. Freisetzungsvorgang sollte vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums von 60 Sekunden bis 3 Minuten abgeschlossen sein. Der Auflösungsvorgang kann beispielsweise allein durch Kontakt mit Wasser erfolgen, indem das Wasser die Hülle auflöst. Ein weiterer Mechanismus kann darin bestehen, daß das Wasser in die Kapsel eindringt und durch Reaktion zwischen dem Wasser und Inhaltsstoffen es zu einer Gasbildung kommt, die das Platzen der Kapsel bewirkt. In einer weiteren Ausgestaltung enthält die Kapsel Enzyme, die dazu in der Lage sind, die Hüllsubstanz aufzulösen.

Die Herstellung der Kapseln kann durch übliche aus dem Stand der Technik bekannte Verkapselungsverfahren erfolgen, wie durch Phasentrennverfahren, mechanischphysikalische Verfahren oder Polymerisationsverfahren, wie Suspensions- und Emulsionspolymerisation, Inverse Suspensionspolymerisation, Micellenpolymerisation, Grenzflächen-Polymerisationsverfahren, Grenzflächen-Ablagerung, in-situ-Polymerisation, Verdampfung von Lösungsmitteln aus Emul-

sionen, Suspensionsvernetzung, Bildung von Hydrogelen, Vernetzung in Lösung/Suspension, Systeme von Liposomen und in molekularen Maßstab, wobei das Phasentrennverfahren, auch Koazervation genannt, besonders bevorzugt ist.

Koazervation bedeutet, daß ein gelöstes Polymer in eine polymereiche, noch lösungsmittelhaltige Phase mittels Desolvatation, z. B. durch pH-Änderung, Temperaturänderung, Aussalzen, Änderung der Ionenstärke, Zusatz von Komplexbildnern (Komplexeazervation), Zusatz von Nichtlösungsmitteln, überführt wird. Das Koazervat lagert sich an der Grenzfläche des zu verkapselnden Materials unter Ausbildung einer zusammenhängenden Kapselwand an und wird durch Trocknung oder Polymerisation verfestigt.

Physikalische Verfahren zur Herstellung von Mikro- und Nanopartikel sind Sprühtrocknung, Wirbelschichtverfahren und Extrusionsverfahren.

Zum Umhüllen fester Kernmaterialien eignen sich auch mechanischphysikalische Verfahren, worin das Umhüllen in der Wirbelschicht, durch Sprühtrocknung, Schmelzvertropfung bzw. Verprillung (Brace-Verfahren), Sprühgefriertrocknung, Coextrusion usw. erfolgt.

In den genannten Grenzflächen-Polymerisationsverfahren erfolgt die Wandbildung durch Polykondensation oder Polyaddition aus monomeren oder oligomeren Ausgangsstoffen an der Grenzfläche einer Wasser/Öl-Emulsion oder Öl/Wasser-Emulsion.

Als Wirkstoffe können die erfindungsgemäßen Reiniger beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Wirk- und Inhaltsstoffe enthalten, die zu Kapseln verarbeitet werden können. Beispiele für Wirkstoffe sind Tenside, kalklösende Mittel, Farbstoffe, keimhemmende Mittel, Perlglanzmittel, Stabilisatoren, Reinigungsverstärker, Geruchsabsorber, Duftstoffe, Sauerstoffträger sowie beliebige Gemische der voranstehenden. Es ist auch möglich, bereits in Form von Mikro- und/oder Nanokapseln vorliegende Wirkstoffe in die erfindungsgemäßen Kapseln einzuarbeiten.

Als Tenside können die erfindungsgemäßen Reiniger anionische, nichtionische, zwitterionische oder kationische Tenside enthalten. Sie können in einer Menge bis zu 80 Gew.-% enthalten sein, vorzugsweise von 0,1 bis 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 10 Gew.-%.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettochemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von nicht mehr als 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevor-

zugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Reinigungs- und Waschmittelformkörper an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren.

mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Beispiele für die in den Reinigern verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Anmoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid sowie Benzalkoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Beispiele für geeignete kalklösende Mittel sind anorganische oder organische Säuren, insbesondere – ggf. Hydroxygruppen tragende – Oligocarbonsäuren wie die Di- und Tricarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Essigsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure oder deren wasserlöslichen Salze sowie saure Salze mehrwertiger anorganischer oder organischer Säuren, z. B. Kaliumdihydrogenphosphat oder Natriumhydrogensulfat, und Amidoschwefelsäure (H<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-OH; veraltet: Amidosulfonsäure, Sulfamin- oder Sulfamidsäure). Die kalklösenden Mittel können in den erfindungsgemäßen Reinigern in einer Menge bis zu 85 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der in der Kapsel enthaltenen Wirkstoffe, enthalten sein.

Als weiteren Wirkstoff können die erfindungsgemäßen Reiniger keimhemmende Mittel enthalten, die desinfizierende und reinigende Wirkung der erfindungsgemäßen WC-Reiniger verstärken können. Die keimhemmenden Mittel sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren, wie Propionsäure, Carbon säureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoffacetale sowie-Formale, Benzamide, substituierten Isothiazole und hydrierten Isothiazolderivate wie Isothiazolinen (Dihydroisothiazolen) und Isothiazolidinen. Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen wie antimikrobiellen quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphotereren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide, beispielsweise Phenoxyethanol, Undecylensäure, Propionsäure, Salicylsäure, Benzoesäure oder deren Salze, Chloracetamid, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydroisothiazolidin und N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäuser in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung: Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme, 1995) beschreibt.

Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Reiniger als antimikrobielle Wirkstoffkomponente Salicylsäure und/oder Isothiazoline.

Die keimhemmenden Mittel sind vorzugsweise in Mengenanteilen von nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,0005 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorhanden.

Durch den Zusatz von Sauerstoffträgern (Bleichmitteln) kann sowohl die reinigende als auch die desinfizierende Wirkung der erfindungsgemäßen Reiniger verstärkt werden. Man verwendet vorzugsweise Substanzen, die in der Lage sind, Aktivsauerstoff abzugeben, wie Perborate, Percarbonate oder Persulfate, wobei insbesondere Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat zu nennen sind. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyperphosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxylsäure, Phthaliminopersäure oder Diperoxycandisäure. Es können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxylazelaensäure, Diperoxylsebacinsäure, Diperoxylbrassylsäure, die Diperoxylphthalsäuren, 2-Decyldiperoxylbutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di-(6-aminopercapronsäure).

Bleichmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengenanteilen von nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorhanden.

Die Bleichmittel werden vorzugsweise gemeinsam mit einem geeigneten Aktivator eingesetzt. Beispiele für derartige

Aktivatoren sind die als Bleichaktivatoren bekannten Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglucuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatensäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycol-diacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam, hydrophil substituierte Acylacetale, Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA).

Zur Einstellung der Viskosität können dem erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Verdicker bzw. Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der Mittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte flüssige bis gelförmige Mittel haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Geeignete Verdicker sind üblicherweise polymere Verbindungen. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, meist organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere. Die Verdicker können in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

Vorzugsweise werden solche Verdicker eingesetzt, die Aerogele bilden, d. h. Strukturen bilden, die Wasser aufnehmen oder abgeben können, ohne daß sich die Struktur verändert. Die Aerogele bilden ein Trägergerüst für die Wirkstoffe. Ein Beispiel für einen Aerogel bildenden Verdicker ist Kieselgel.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol® 820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykoether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuterol®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von  $\beta$ -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuterol®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicylan® Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker QR-1001 (Polyurethan-Emulsion, 13-21%ig in Wasser/Diglykoether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell), Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell), Kelzan, KeltrolT (Kelco) angeboten.

Als weitere Wirkstoffe können die erfindungsgemäßen Reiniger Farb- und Duftstoffe enthalten. Während die Duftstoffe den ästhetischen Eindruck des Reinigers selbst verbessern sollen, dienen die Duftstoffe auch der Raumbeduftung.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl.



möl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reiniger, d. h. in die Kapseln, eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen oder in Form von Mikro- und/oder Nanokapseln, einzusetzen.

Üblicherweise liegen die Duftstoffe in einer Menge bis zu 12 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 12 Gew.-%, und insbesondere bezogen auf die Summe der Wirkstoffe, vor.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Reiniger zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den der Toilettenkeramik, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Reinigern sind alle Färbemittel, die oxidativ, d. h. von Luftsauerstoff oder Bleichmittel, zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Farbstoffen unter 0,1 Gew.-%, insbesondere unter 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Wirkstoffkombination.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können ggf. wasserlösliche und wasserunlösliche Builder enthalten sein. Dabei sind dann wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren, unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder oder Komplexbildner, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Citrate. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Builder oder Komplexbildner in Mengen bis zu 10 Gew.-% insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße WC-Reiniger zur Reinigung von Spültoiletten als sog. Duftspüler eingesetzt. In einer möglichen Ausführungsform enthält ein Duftspüler vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Tenside, 2 bis 5 Gew.-% Builder, z. B. Citrat, 5 bis 8 Gew.-% Duftstoffe, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 0,5 Gew.-% keimhemmende Mittel, 0,1 bis 10 Gew.-% Verdicker sowie Wasser auf 100 Gew.-%.

Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Reiniger Enzyme enthalten. Als Enzyme kommen Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Betracht. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die Wirkstoffe in Tensid gelöst vorliegen. In dieser Ausführungsform können bis zu 80 Gew.-% Tenside, von 2 bis 15 Gew.-% Builder, z. B. Citrat, 5 bis 12 Gew.-% Duftstoffe, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 1,0 Gew.-% keimhemmende Mittel sowie Wasser auf 100 Gew.-% enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße WC-Reiniger zur Reinigung von Toiletten im Bereich des unten in den Toiletten stehenden Wassers, als sogenannter Abflußreiniger, eingesetzt. In dieser Ausführungsform enthält der Reiniger vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% anorganische Säure, wie Amidoschwefelsäure, 5 bis 10 Gew.-% organische Säure, wie Citronensäure, 0,5 bis 2 Gew.-% Sauerstoffträger, 0,05 bis 0,2 Gew.-% Duftstoffe, die auch in mikroverkapselter Form vorliegen können, 0,01 bis 0,01 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 0,5 Gew.-% Duftstoffe, 0,5 bis 2 Gew.-% Tenside sowie 15 bis 35 Gew.-% Verbindungen, die durch Reaktion mit einem der Inhaltsstoffe ein Gas freisetzen, z. B. Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat.

Werden die erfindungsgemäßen WC-Reiniger als Abflußreiniger eingesetzt, ist in den Kapseln vorzugsweise Luft eingeschlossen. Bei der Anwendung schwimmt die Kapsel auf und sinkt nicht direkt auf den Boden des Abflußrohres, dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Inhaltsstoffe erreicht.

Unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Hüllmaterial wurden WC-Duftspüler-Kapseln und WC-Kapseln für den Abfluß hergestellt.

## 1. WC-Duftspüler-Kapseln

- A) 15 Gew.-% C<sub>12/18</sub>-Fettalkohol x 7 EO  
 5 Gew.-% Natriumcitrat  
 0,1 Gew.-% Farbstoff  
 5 Gew.-% Duftstoff  
 0,3 Gew.-% Salicylsäure  
 5 Gew.-% Kieselsäuregel  
 ad 100 Gew.-% Wasser

- B) 80 Gew.-% C<sub>12/18</sub>-Fettalkohol x 7 EO  
 10 Gew.-% Natriumcitrat  
 0,1 Gew.-% Farbstoff  
 9 Gew.-% Duftstoff  
 0,9 Gew.-% Salicylsäure

## 2. WC-Kapseln für den Abfluß

Die WC-Kapseln für den Abfluß hatten eine Länge von 4,5 cm und einen Durchmesser in der Mitte von 2,5 cm. Die Einwaage pro Kapsel betrug 15 g. Eine 1-%ige Lösung der Rezeptur hatte einen pH-Wert von 1,5.

- A) 71,60 Gew.-% Amidosulfonsäure  
 7 Gew.-% Citronensäure  
 19 Gew.-% Natriumcarbonat  
 1 Gew.-% Natriumperborat-tetrahydrat  
 0,2 Gew.-% Duftstoffe  
 0,01 Gew.-% Farbstoffe  
 1 Gew.-% Texapon k 12  
 0,19 Gew.-% Benzalkoniumchlorid

## Patentansprüche

1. WC-Reiniger, enthaltend übliche Wirkstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reiniger in Form von Mikrokapseln vorliegt.
2. Reiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselmateriale aus natürlichen oder synthetischen Polymeren besteht.
3. Reiniger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus Polysacchariden, wie Agarose oder Cellulose, Proteinen, wie Gelatine, Gummi arabicum, Ethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetat, Polyamiden, Polycyanacrylaten, Polylactiden, Polyglycoliden, Polyanilin, Polypyrrol, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol, Polyvinylalkohole, Copolymeren aus Polystyrol und Maleinsäureanhydrid, Epoxidharzen, Polyethylenimininen, Copolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat, Polyacrylaten und Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polyestern, Silikonem, Gemischen aus Gelatine und Wasser-glas, Gelatine und Polyphosphat, Celluloseacetat und Phthalat, Gelatine und Copolymeren aus Maleinsäureanhy-drid und Methylvinylether, Celluloseacetatbutyrat sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.
4. WC-Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselwandung semipermea-bel ist.
5. WC-Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselwandung wasserlöslich

ist.

6. WC-Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoffe Tenside, kalklösende Mittel, Farbstoffe, keimhemmende Mittel, Perlglanzmittel, Stabilisatoren, Reinigungsverstärker, Geruchsabsorber, Duftstoffe, Sauerstoffträger sowie beliebige Gemische der voranstehenden enthalten sind.

7. WC-Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside in einer Menge von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 10 Gew.-%, enthalten sind.

8. WC-Reiniger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kalklösenden Mittel in einer Menge bis zu 85 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der in der Kapsel enthaltenen Wirkstoffe, enthalten sind.

9. Verwendung des WC-Reinigers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Duftspüler.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reiniger 5 bis 20 Gew.-% Tenside, 2 bis 5 Gew.-% Builder, z. B. Citrat, 5 bis 8 Gew.-% Duftstoffe, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 0,5 Gew.-% keimhemmende Mittel, 0,1 bis 10 Gew.-% Verdicker sowie Wasser auf 100 Gew.-% enthält.

11. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reiniger bis zu 80 Gew.-% Tenside, von 2 bis 15 Gew.-% Builder, z. B. Citrat, 5 bis 12 Gew.-% Duftstoffe, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 1,0 Gew.-% keimhemmende Mittel sowie Wasser auf 100 Gew.-% enthält.

12. Verwendung des WC-Reinigers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Abflußreiniger in Toiletten.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Reiniger 60 bis 85 Gew.-% anorganische Säure, wie Amidoschwefelsäure, 5 bis 10 Gew.-% organische Säure, wie Citronensäure, 0,5 bis 2 Gew.-% Sauerstoffträger, 0,05 bis 0,2 Gew.-% Duftstoffe, die auch in mikroverkapselter Form vorliegen können, 0,01 bis 0,01 Gew.-% Farbstoffe, 0,05 bis 0,5 Gew.-% keimhemmende Mittel, 0,5 bis 2 Gew.-% Tenside sowie 15 bis 35 Gew.-% Verbindungen, die durch Reaktion mit einem der Inhaltsstoffe ein Gas freisetzen, z. B. Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat enthält.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**